

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2012 年 8 月 2 日(02.08.2012)



(10) 国際公開番号

WO 2012/102310 A1

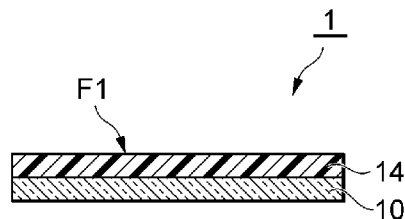
- (51) 国際特許分類:
G03F 7/027 (2006.01) G03F 7/004 (2006.01)
C07F 9/30 (2006.01) H05K 3/28 (2006.01)
C08F 290/06 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/051566
- (22) 国際出願日: 2012 年 1 月 25 日(25.01.2012)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2011-017155 2011 年 1 月 28 日(28.01.2011) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日立化成工業株式会社 (HITACHI CHEMICAL COMPANY, LTD.) [JP/JP]; 〒1630449 東京都新宿区西新宿二丁目 1 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 板垣 秀一 (ITAGAKI Shuichi) [JP/JP]; 〒3178555 茨城県日立市東町四丁目 1 3 番 1 号 日立化成工業株式会社内 Ibaraki (JP). 吉田 哲也 (YOSHIDA Tetsuya) [JP/JP]; 〒3178555 茨城県日立市東町四丁目 1 3 番 1 号 日立化成工業株式会社内 Ibaraki (JP). 大友 聡 (OOTOMO Satoshi) [JP/JP]; 〒3178555 茨城県日立市東町四丁目 1 3 番 1 号 日立化成工業株式会社内 Ibaraki (JP). 小澤 恭子 (OZAWA Kyouko) [JP/JP]; 〒3178555 茨城県日立市東町四丁目 1 3 番 1 号 日立化成工業株式会社内 Ibaraki (JP).
- (74) 代理人: 長谷川 芳樹, 外 (HASEGAWA Yoshiki et al.); 〒1000005 東京都千代田区丸の内二丁目 1 番 1 号丸の内 MY PLAZA (明治安田生命ビル) 9 階 創英国際特許法律事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC,

[続葉有]

(54) Title: PHOTSENSITIVE RESIN COMPOSITION, PHOTSENSITIVE ELEMENT, PERMANENT MASK RESIST, AND PROCESS FOR PRODUCTION OF PERMANENT MASK RESIST

(54) 発明の名称: 感光性樹脂組成物、感光性エレメント、永久マスキレジスト及び永久マスキレジストの製造方法

[図1]



(57) Abstract: A photosensitive resin composition comprising a polyurethane resin having an ethylenically unsaturated bond and a carboxyl group, a phosphorous-containing polyester compound, a phosphinic acid salt, and a photopolymerization initiator.

(57) 要約: エチレン性不飽和結合及びカルボキシル基を有するポリウレタン樹脂と、リン含有ポリエステル化合物と、ホスフィン酸塩と、光重合開始剤と、を含有する、感光性樹脂組成物。



WO 2012/102310 A1

WO 2012/102310 A1



MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, 添付公開書類:
TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, — 国際調査報告 (条約第 21 条(3))
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

明 細 書

発明の名称：

感光性樹脂組成物、感光性エレメント、永久マスキレジスト及び永久マスキレジストの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、感光性樹脂組成物、感光性エレメント、永久マスキレジスト及び感光性エレメントに関する。

背景技術

[0002] プリント配線板の製造業界では、従来、プリント配線板上にソルダーレジストを形成することが行われている。このソルダーレジストは、実装部品をプリント配線板に接合するためのはんだ付け工程において、プリント配線板の導体層の不要な部分にはんだが付着することを防ぐ役割を有している他、実装部品接合後のプリント配線板の使用時には導体層の腐食を防止したり、導体層間の電気絶縁性を保持したりする永久マスクとしての役割も有している。

[0003] 通常、プリント配線板に用いられるソルダーレジストには、難燃性、解像度、耐金めっき性、耐薬品性、電気絶縁性及びはんだ耐熱性が要求される。また、カメラ、携帯電話等の小型機器に備えられるフレキシブルプリント配線板（Flexible Printed Circuit。以下、「FPC」という。）に用いられるソルダーレジストには、上記特性に加えて、FPCを折り曲げた際に破壊されないという、いわゆる可撓性が要求される。

[0004] ソルダーレジストの形成方法としては、例えば、プリント配線板の導体層上に熱硬化性樹脂をスクリーン印刷する方法が知られている。しかし、このような方法ではレジストパターンの高解像度化に限界があるため、近年のプリント配線板の高密度化に対応することが困難になってきている。

[0005] そこで、レジストパターンの高解像度化を達成するために、フォトレジスト法が盛んに用いられるようになってきている。このフォトレジスト法は、

基板上に感光性樹脂組成物からなる感光層を形成し、この感光層を所定パターンの露光により硬化させ、未露光部分を現像により除去して所定パターンの硬化膜を形成するものである。

[0006] かかる方法に使用される感光性樹脂組成物は、作業環境保全、地球環境保全の点から、炭酸ナトリウム水溶液等の希アルカリ水溶液で現像可能なアルカリ現像型のものが主流になってきている。このような感光性樹脂組成物としては、例えば、特許文献 1 に記載の液状レジストインキ組成物や、特許文献 2 に記載の感光性熱硬化性樹脂組成物などが知られている。

[0007] また、近年、各種工業製品の火災に対する難燃化の規制が厳しくなっており、プリント配線板等に使用される材料も例外ではない。そのため、例えば、特許文献 3 では、特定のアクリル系熱可塑性重合体と難燃剤である特定の臭素化エポキシ樹脂と難燃助剤である特定の三酸化アンチモンとビニル単量体と光重合開始剤とを組み合わせた難燃性感光性樹脂組成物が提案されている。

[0008] また、エポキシアクリレート樹脂に非臭素化エポキシ樹脂、縮合型リン酸エステル及び無機充填剤を組み合わせた感光性樹脂組成物や、エポキシアクリレート樹脂に非臭素化エポキシ樹脂、アミノメチレンホスホン酸塩及び無機充填剤を組み合わせた感光性樹脂組成物や、エポキシアクリレート樹脂に非臭素化エポキシ樹脂、ホスファゼン化合物及び無機充填剤を組み合わせた感光性樹脂組成物等も提案されている（例えば、特許文献 4～6 参照）。

[0009] さらに、ビフェニル型酸変性エポキシ樹脂とホスフィン酸とを組み合わせた感光性樹脂組成物や、リン含有エチレン性不飽和化合物を用いた感光性樹脂組成物も提案されている（例えば、特許文献 7～8 参照）。

先行技術文献

特許文献

[0010] 特許文献 1：特開昭 61-243869 号公報

特許文献 2：特開平 1-141904 号公報

特許文献 3：特開平 5-27433 号公報

特許文献4：特開2001-183819号公報

特許文献5：特開2001-183820号公報

特許文献6：特開2005-283762号公報

特許文献7：国際公開WO2008/050653号公報

特許文献8：特開2008-209502号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0011] ところで、最近、環境問題、人体に対する安全性問題への関心の高まりと共に、非公害性、低有毒性、安全性へと重点が移り、単に燃えにくいだけでなく、これらの問題を解決する感光性樹脂組成物が要望されている。例えば、特許文献3に記載の感光性樹脂組成物は、臭素化物及び三酸化アンチモンを含有しているため、環境問題等の問題が生じるおそれがある。

[0012] その一方で、特許文献4～8に記載の感光性樹脂組成物では、ハロゲン系化合物・アンチモン系化合物を含まない点で上記のような環境問題等の問題が生じるおそれは少ないが、ソルダーレジストに用いるための感光性樹脂組成物としての特性には改善の余地がある。特に、解像性及び難燃性を維持しつつ、タック性、可撓性、耐金めっき性及び熱プレス耐性の向上を図る点で改善の余地がある。

[0013] 本発明の目的の一つは、可撓性、難燃性、耐金めっき性及び熱プレス耐性に優れる硬化物を形成可能であり、タック性が良好であり、且つ高解像でアルカリ現像可能な感光性樹脂組成物を提供することにある。また、本発明の他の目的は、当該感光性樹脂組成物を用いた感光性エレメント、永久マスクレジスト及び永久マスクレジストの製造方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

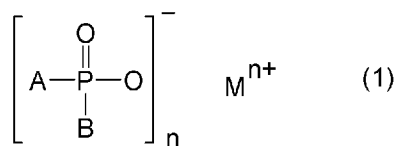
[0014] 本発明は、エチレン性不飽和結合及びカルボキシル基を有するポリウレタン樹脂と、リン含有ポリエステル化合物と、ホスフィン酸塩と、光重合開始剤と、を含有する、感光性樹脂組成物を提供する。

[0015] 本発明の感光性樹脂組成物によれば、上記構成を有することにより、可撓

性及び難燃性に優れる硬化物を形成することができるとともに、高解像でアルカリ現像を行うことができる。また、本発明の感光性樹脂組成物は、例えば層状にした場合に、タック性が良好となる。そのため、本発明の感光性樹脂組成物を用いて得られた感光性エレメントは、取扱い性に優れたものとなる。

[0016] 本発明において、上記ホスフィン酸塩は下記式（１）で表される化合物であってもよい。このような化合物を含有する感光性樹脂組成物によれば、硬化物の難燃性が一層向上する。

[化1]



[式中、A及びBはそれぞれ独立にアリール基又は炭素数１～６のアルキル基を示し、MはMg、Ca、Al、Sb、Sn、Ge、Ti、Zn、Fe、Zr、Ce、Bi、Sr、Mn、Li、Na又はKであり、nは１～４の整数である。]

[0017] 本発明において、上記リン含有ポリエステル化合物は、エチレン性不飽和結合を有していてもよい。このようなリン含有ポリエステル化合物によれば、感光性樹脂組成物の硬化物の可撓性、難燃性及び熱プレス耐性をより向上させることができる。

[0018] 本発明の感光性樹脂組成物は、熱硬化剤をさらに含有していてもよい。このような感光性樹脂組成物は、例えば、アルカリ現像後に残存した露光部を加熱することで更に硬化させることができるため、永久マスキレジストとして一層好適に用いることができる。

[0019] 本発明の感光性樹脂組成物は、プリント配線板用の基板上に永久マスキレジストを形成するために用いられるものであってもよく、フレキシブル基板上に永久マスキレジストを形成するために用いられるものであってもよい。

[0020] 本発明はまた、支持体と、該支持体上に形成された上記本発明の感光性樹

脂組成物を含有する感光性樹脂組成物層と、を備える、感光性エレメントを提供する。

[0021] 本発明の感光性エレメントは、感光性樹脂組成物層が上記本発明の感光性樹脂組成物を含有するものであるため、感光性樹脂組成物のタック性が良好であり、且つ、高解像でアルカリ現像を行うことができる。また、本発明の感光性エレメントの感光性樹脂組成物層を硬化することで、難燃性及び可撓性に優れた硬化膜を得ることができる。

[0022] 本発明はまた、上記本発明の感光性樹脂組成物からなる感光層に、活性光線をパターン照射する工程と、上記感光層を現像して永久マスクレジストを形成する工程と、を備える、永久マスクレジストの製造方法を提供する。

[0023] 本発明の製造方法によれば、可撓性、難燃性、耐金めっき性及び熱プレス耐性に優れる永久マスクレジストを容易に得ることができる。

[0024] 本発明はさらに、上記本発明の感光性樹脂組成物の硬化物からなる、永久マスクレジストを提供する。

[0025] 本発明の永久マスクレジストは、可撓性、難燃性、耐金めっき性及び熱プレス耐性に優れる。

発明の効果

[0026] 本発明によれば、可撓性、難燃性、耐金めっき性及び熱プレス耐性に優れる硬化物を形成可能であり、タック性が良好であり、且つ高解像でアルカリ現像可能な感光性樹脂組成物、並びに、それを用いた感光性エレメントが提供される。また、本発明によれば、可撓性、難燃性、耐金めっき性及び熱プレス耐性に優れる永久マスクレジスト、並びに、その製造方法が提供される。

図面の簡単な説明

[0027] [図1]本発明の感光性エレメントの好適な一実施形態を示す模式断面図である。

発明を実施するための形態

[0028] 以下、本発明の実施の形態について詳細に説明する。なお、本発明におい

て、（メタ）アクリル酸とはアクリル酸及びそれに対応するメタクリル酸を意味し、（メタ）アクリレートとはアクリレート及びそれに対応するメタクリレートを意味し、（メタ）アクリロイル基とはアクリロイル基及びそれに対応するメタクリロイル基を意味する。

[0029] （感光性樹脂組成物）

本実施形態に係る感光性樹脂組成物は、エチレン性不飽和結合及びカルボキシル基を有するポリウレタン樹脂（以下、場合により「（Ａ）成分」という。）と、リン含有ポリエステル化合物（以下、場合により「（Ｂ）成分」という。）と、ホスフィン酸塩（以下、場合により「（Ｃ）成分」という。）と、光重合開始剤（以下、場合により「（Ｄ）成分」という。）と、を含有する。

[0030] このような感光性樹脂組成物によれば、上記構成を有することにより、可撓性及び難燃性に優れる硬化物を形成することができるとともに、高解像でアルカリ現像を行うことができる。また、上記感光性樹脂組成物は、例えば層状にした場合に、タック性が良好となる。そのため、上記感光性樹脂組成物を用いて得られた感光性エレメントは、取扱い性に優れたものとなる。

[0031] 感光性樹脂組成物は、酸変性不飽和エポキシ樹脂（以下、「（Ａ'）成分」という。）を含有していてもよい。このような感光性樹脂組成物は、硬化物の難燃性に一層優れる傾向がある。なお、本明細書中、不飽和エポキシ樹脂とは、エチレン性不飽和結合を有するエポキシ樹脂を示す。

[0032] 感光性樹脂組成物は、熱硬化剤（以下、場合により「（Ｅ）成分」という。）を更に含有していてもよい。このような感光性樹脂組成物は、例えば、アルカリ現像後に残存した露光部を加熱することで更に硬化させることができるため、永久マスクレジストとして一層好適に用いることができる。

[0033] 感光性樹脂組成物は、上記以外に、さらにエチレン性不飽和結合を有する光重合性化合物（以下、「（Ｆ）成分」という。）を含有していてもよい。

[0034] 以下、本実施形態に係る感光性樹脂組成物の各成分について、詳述する。

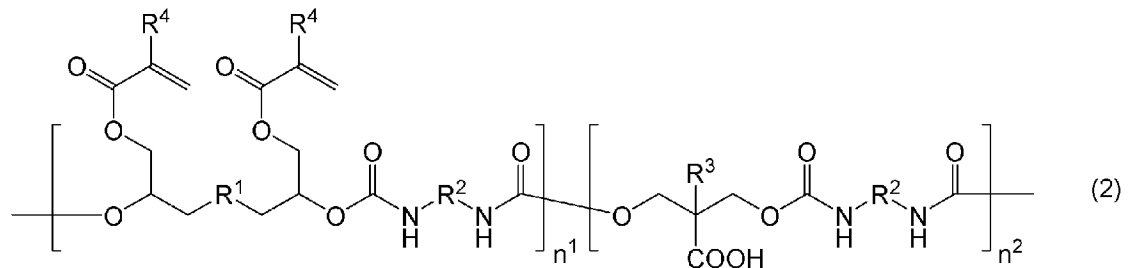
<（Ａ）成分：エチレン性不飽和結合及びカルボキシル基を有するポリウレ

タン樹脂＞

(A) 成分は、エチレン性不飽和結合を有しているため、後述する光重合開始剤から生じたラジカルによって重合（場合によって、後述する光重合性化合物とともに共重合）し、感光性樹脂組成物を硬化させる成分である。また、(A) 成分は、カルボキシル基を有しているため、未露光の段階ではアルカリ水溶液への溶解性が高い。本実施形態に係る感光性樹脂組成物は、このような(A) 成分を含有していることにより、アルカリ現像性に優れる。

[0035] (A) 成分としては、例えば、下記式(2)で表される構造を有するポリウレタン樹脂が挙げられる。

[0036] [化2]



[0037] 式中、 n^1 及び n^2 はそれぞれ独立に 1 以上の整数を示し、 R^1 及び R^2 はそれぞれ独立に 2 価の有機基を示し、 R^3 はアルキル基を示し、 R^4 は水素原子又はアルキル基を示す。 R^3 は、好ましくは炭素数 1～5 のアルキル基であり、 R^4 は、好ましくは水素原子又はメチル基である。

[0038] R^1 としては、例えば、アルキレン基、アリーレン基、酸素原子及び硫黄原子からなる群より選ばれる 1 種又は 2 種以上から構成される 2 価の有機基が挙げられる。ここでアルキレン基としては、メチレン基、エチレン基、プロピレン基等が挙げられ、アリーレン基としては、フェニレン基、トリレン基、キシリレン基、ナフタレンジイル基等が挙げられる。

[0039] また、 R^1 としては、例えば、ジオール化合物の 2 つの水酸基からそれぞれ水素原子を除いてなる 2 価の基が挙げられる。ここで、ジオール化合物としては、例えば、ビスフェノール A、ビスフェノール F、ビスフェノール S 等のビスフェノール類が好ましい。すなわち、 R^1 としては、ビスフェノール類

の2つの水酸基からそれぞれ水素原子を除いてなる2価の基が好ましい。

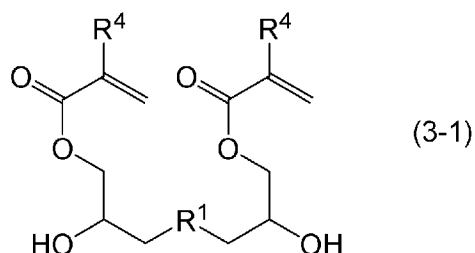
[0040] R^2 としては、アルキレン基及びアリーレン基からなる群より選ばれる1種又は2種以上から構成される2価の有機基が挙げられる。

[0041] また、 R^2 としては、例えば、ジイソシアネート化合物から2つのイソシアネート基を除いてなる2価の基が挙げられる。ここで、ジイソシアネート化合物としては、例えば、フェニレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、テトラメチルキシリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、ナフタレンジイソシアネート、トリデンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、アリレンスルホンエーテルジイソシアネート、アリルシランジイソシアネート、N-アシルジイソシアネート、リシンジイソシアネートが挙げられる。

[0042] (A)成分としては、例えば、エチレン性不飽和結合及び2つ以上の水酸基を有するエポキシアクリレート化合物と、ジイソシアネート化合物と、カルボキシル基を有するジオール化合物と、の反応により得られるポリウレタン樹脂が挙げられる。

[0043] ここで、エチレン性不飽和結合及び2つ以上の水酸基を有するエポキシアクリレート化合物としては、下記式(3-1)で表される化合物が挙げられる。式中、 R^1 及び R^4 は上記と同義である。

[0044] [化3]



[0045] このようなエポキシアクリレート化合物は、例えば、2つのエポキシ基を有するエポキシ化合物と、エチレン性不飽和結合及びカルボキシル基を有するカルボン酸化合物と、を反応させて得ることができる。

[0046] ここで、2つのエポキシ基を有するエポキシ化合物としては、例えば、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールS型エポキシ樹脂等のビスフェノール型エポキシ化合物が挙げられ、これらのうちビスフェノールA型エポキシ樹脂が好ましい。

[0047] 2つのエポキシ基を有するエポキシ化合物の市販品としては、例えばエピコート828、エピコート1001、エピコート1002、エピコート1003、エピコート1004（いずれもジャパンエポキシレジン株式会社製）、エポミックR-140、エポミックR-301、エポミックR-304（いずれも三井化学株式会社製）、DER-331、DER-332、DER-324（いずれもダウ・ケミカル社製）、エピクロン840、エピクロン850（いずれも大日本インキ化学工業株式会社製）UVR-6410（ユニオンカーバイド社製）、YDF-8125（東都化成株式会社製）等のビスフェノールA型エポキシ樹脂；UVR-6490（ユニオンカーバイド社製）、YDF-2001、YDF-2004、YDF-8170（いずれも東都化成株式会社製）、エピクロン830、エピクロン835（いずれも大日本インキ化学工業株式会社製）等のビスフェノールF型エポキシ樹脂；が挙げられる。

[0048] エチレン性不飽和結合及びカルボキシル基を有するカルボン酸化合物としては、例えば、アクリル酸類；クロトン酸； α -シアノ桂皮酸；桂皮酸；飽和又は不飽和二塩基酸と不飽和基含有モノグリシジル化合物との反応物；が挙げられる。アクリル酸類としては、例えば（メタ）アクリル酸、 β -スチリルアクリル酸、 β -フルフリルアクリル酸等が挙げられる。これらのうち、感光性樹脂組成物の感光性が一層向上するという観点から、（メタ）アクリル酸が好ましい。

[0049] また、ジイソシアネート化合物としては、下記式（3-2）で表される化合物が挙げられる。式中、 R^2 は上記と同義である。

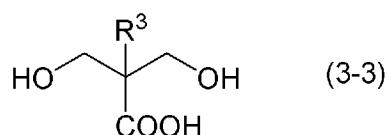
[0050] [化4]



[0051] このようなジイソシアネート化合物としては、例えば、フェニレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、テトラメチルキシリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、ナフタレンジイソシアネート、トリデンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、アリレンスルホンエーテルジイソシアネート、アリルシランジイソシアネート、N-アシルジイソシアネート、リシンジイソシアネートが挙げられる。

[0052] また、カルボキシル基を有するジオール化合物としては、下記式（3-3）で表される化合物が挙げられる。式中、 R^3 は上記と同義である。

[0053] [化5]



[0054] このようなジオール化合物としては、感光性樹脂組成物のアルカリ現像性が一層良好となる観点から、ジメチロールプロピオン酸、ジメチロールブタン酸が好適に用いられる。

[0055] （A）成分としては、酸価が40～130mg KOH/gであるポリウレタン樹脂が好ましく、45～120mg KOH/gであるポリウレタン樹脂がより好ましく、50～100mg KOH/gであるポリウレタン樹脂がさらに好ましい。酸価が40mg KOH/g以上であるポリウレタン樹脂を用いることで、感光性樹脂組成物の希アルカリ水溶液による現像性が一層良好となる傾向があり、酸価が130mg KOH/g以下であるポリウレタン樹脂を用いることで、得られる硬化膜の耐金めっき性が一層良好となる傾向がある。

[0056] なお、酸価は、以下のようにして測定することができる。すなわち、まず、酸価を測定する樹脂を1g精秤し、該樹脂1gにアセトン30gを添加し、均一に溶解して試料溶液を作製する。次いで、指示薬であるフェノールフタレインを試料溶液に適量添加した後、0.1NのKOH水溶液を用いて、

滴定を行う。そして、次式により酸価を算出する。

$$A = 10 \times V_f \times 56.1 / W_p$$

[0057] 式中、Aは酸価（mg KOH/g）を示し、V_fはKOHの滴定量（mL）を示し、W_pは測定した樹脂の重量（g）を示す。

[0058] （A）成分としては、重量平均分子量（M_w）が4000～60000のポリウレタン樹脂を含有することが好ましく、重量平均分子量が6000～50000であるポリウレタン樹脂を含有することがより好ましく、重量平均分子量が8000～40000であるポリウレタン樹脂を含有することがさらに好ましく、重量平均分子量が9000～30000であるポリウレタン樹脂を含有することが特に好ましい。このようなポリウレタン樹脂を（A）成分として含む感光性樹脂組成物は、希アルカリ水溶液による現像性が一層良好になるとともに、層状としたときのタック性が一層向上し取扱い性が一層優れるようになる。なお、ここで重量平均分子量は、GPC分析の標準ポリスチレンによる換算により測定することができる。

[0059] （A）成分としては、市販品として、例えば、例えば、UXE-3000、UXE-3011、UXE-3012、UXE-3024、UXE3063（いずれも日本化薬株式会社製、商品名）を用いることもできる。

[0060] 感光性樹脂組成物中の（A）成分の含有量は、感光性樹脂組成物中の固形分の全量基準で、20～65質量%であることが好ましく、25～55質量%であることがより好ましく、30～50質量%であることがさらに好ましい。（A）成分の含有量が20質量%以上であると、感光性樹脂組成物を層状としたときのタック性が一層良好になるとともに、感光性樹脂組成物の希アルカリ水溶液による現像性が一層良好になる。また、（A）成分の含有量が65質量%以下であると、感光性樹脂組成物の硬化膜の難燃性が一層良好になる。

[0061] また、感光性樹脂組成物が後述する（A'）成分を含有するとき、（A）成分及び（A'）成分の合計含有量を、上記数値範囲（好ましくは20～65質量%、より好ましくは25～55質量%、さらに好ましくは30～50

質量%)としてもよい。(A)成分及び(A')成分の合計含有量を20質量%以上とすることで、感光性樹脂組成物を層状としたときのタック性が一層良好になるとともに、感光性樹脂組成物の希アルカリ水溶液による現像性が一層良好になる。また、(A)成分及び(A')成分の合計含有量を65質量%以下とすることで、感光性樹脂組成物の硬化膜の難燃性が一層良好になる。

[0062] <(A')成分:酸変性不飽和エポキシ樹脂>

感光性樹脂組成物は、(A')成分として酸変性不飽和エポキシ樹脂を含有していてもよい。(A')成分は、エチレン性不飽和結合を有するエポキシ樹脂を酸変性して得られる化合物である。ここで酸変性とは酸無水物等と反応させて、カルボキシル基を付与することをいう。

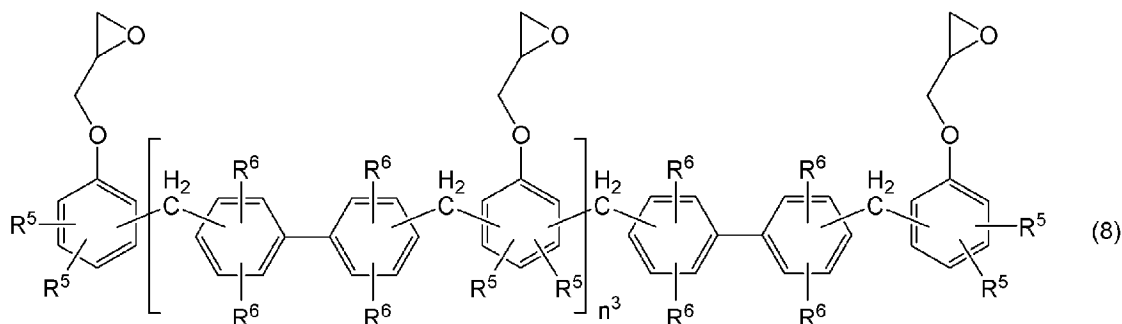
[0063] (A')成分としては、例えば、フェノールノボラック型酸変性不飽和エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型酸変性不飽和エポキシ樹脂、ビスフェノールA型酸変性不飽和エポキシ樹脂、ビスフェノールF型酸変性不飽和エポキシ樹脂、ビフェニル骨格を有するノボラック型酸変性不飽和エポキシ樹脂が挙げられる。

[0064] また(A')成分としては、(a)エポキシ樹脂と(b)エチレン性不飽和結合を有するモノカルボン酸と(c)多塩基性カルボン酸無水物との反応生成物として得られる樹脂が挙げられる。

[0065] 上記の中でも、感光性樹脂組成物の硬化物の可撓性及び難燃性が一層向上する観点から、ビフェニル骨格を有するノボラック型酸変性不飽和エポキシ樹脂を含有することが好ましい。

[0066] ビフェニル骨格を有するノボラック型酸変性不飽和エポキシ樹脂は、(a')下記式(8)で表されるエポキシ樹脂と(b)エチレン性不飽和結合を有するモノカルボン酸と(c)多塩基性カルボン酸無水物との反応生成物として得られる樹脂を含有することが好ましい。このような樹脂を(A')成分として含有させることにより、感光性樹脂組成物のアルカリ現像性と、感光性樹脂組成物の硬化物の難燃性とが一層向上する。

[0067] [化6]



[0068] 式中、 R^5 及び R^6 はそれぞれ独立に、水素原子、炭素数1～8のアルキル基、又はアリール基を示し、 n^3 は0～50の整数を示す。なお、式中、複数存在する R^5 及び R^6 はそれぞれ同一でも異なってもよい。

[0069] 上記(b)エチレン性不飽和結合を有するモノカルボン酸の具体例としては、アクリル酸、メタクリル酸、 β -スチリルアクリル酸、 β -フルフリルアクリル酸、クロトン酸、 α -シアノ桂皮酸、桂皮酸が挙げられる。また、上記(b)エチレン性不飽和結合を有するモノカルボン酸としては、飽和又は不飽和二塩基酸無水物と1分子中に1個の水酸基を有する(メタ)アクリレート誘導体との反応物である半エステル類；飽和若しくは不飽和二塩基酸と不飽和基含有モノグリシジル化合物との反応物である半エステル類；等を用いることもできる。

[0070] 上記半エステル類としては、例えば、飽和若しくは不飽和二塩基酸無水物(例えば、無水コハク酸、無水マレイン酸、無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、無水イタコン酸、メチルエンドメチレントetraヒドロ無水フタル酸等)と、1分子中に1個の水酸基を有する(メタ)アクリレート誘導体(例えば、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、グリセリンジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、フェニルグリシジルエーテルの(メタ)

アクリレート等)と、を等モル比で反応させて得られる半エステル類が挙げられる。また、上記半エステル類としては、飽和若しくは不飽和二塩基酸(例えば、コハク酸、マレイン酸、アジピン酸、フタル酸、テトラヒドロフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、イタコン酸、フマル酸等)と、不飽和基含有モノグリシジル化合物(例えば、グリシジル(メタ)アクリレート等)と、を等モル比で反応させて得られる半エステル類等も挙げられる。

[0071] (b) エチレン性不飽和二重結合を有するモノカルボン酸は一種を単独で又は2種以上を組み合わせ用いることができ、上記の中でもアクリル酸を用いることが好ましい。

[0072] 上記(c) 多塩基性カルボン酸無水物としては、例えば、無水マレイン酸、無水コハク酸、無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルテトラヒドロ無水フタル酸が挙げられる。

[0073] ビフェニル骨格を有するノボラック型酸変性不飽和エポキシ樹脂としては市販品を用いてもよく、例えば、ZCR-1569H、ZCR-1596H、ZCR-1611H、ZCR-1610H、ZCR-1642H(いずれも日本化薬社製、商品名)を用いることができる。

[0074] 感光性樹脂組成物が(A')成分を含有するとき、その含有量は、感光性樹脂組成物中の固形分の全量基準で5~40質量%であることが好ましく、10~35質量%であることがより好ましく、15~30質量%であることがさらに好ましい。(A')成分の含有量が5質量%以上であると、感光性樹脂組成物を層状としたときのタック性が一層良好になるとともに、感光性樹脂組成物の希アルカリ水溶液による現像性が一層良好になる。また、(A')成分の含有量が40質量%以下であると、感光性樹脂組成物の硬化膜の難燃性が一層良好になる。

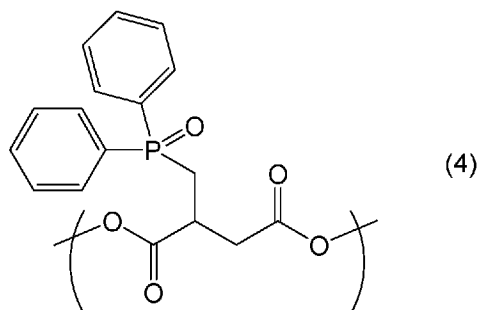
[0075] <(B)成分:リン含有ポリエステル化合物>

(B)成分は、分子中にリン原子を含有するポリエステル化合物である。本実施形態に係る感光性樹脂組成物においては、このような(B)成分を後述する(C)成分と組合せて用いることにより可撓性及び難燃性に優れる硬

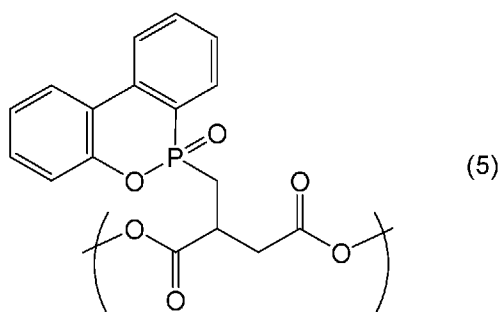
化物が得られる。

[0076] (B) 成分としては、下記式 (4) で表される構造又は下記式 (5) で表される構造を有するリン含有ポリエステル化合物が好ましい。

[0077] [化7]



[0078] [化8]



[0079] (B) 成分としては、エチレン性不飽和結合を有するリン含有ポリエステル化合物が好ましい。

[0080] このようなリン含有ポリエステル化合物としては、例えば、ポリオール化合物と、多価カルボン酸化合物と、の反応生成物が挙げられる。ここで、多価カルボン酸化合物は、リン含有多価カルボン酸化合物とリンを含有しない多価カルボン酸化合物とを含有することが好ましい。また、エチレン性不飽和結合及びカルボキシル基を有するカルボン酸化合物をさらに反応させてもよい。

[0081] ポリオール化合物としては、例えば、芳香族炭化水素又は炭素数 2 ～ 10 のアルカンに水酸基が 2 つ以上結合したポリオール化合物が挙げられる。具体的には、例えば、1, 2-エタンジオール、1, 2-プロパンジオール、1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサンジ

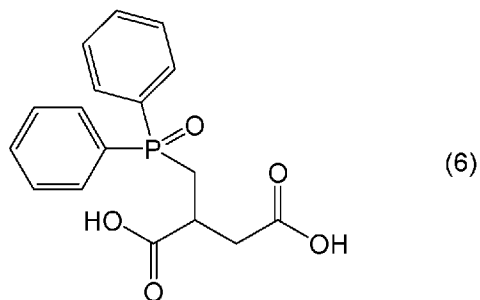
オール、ピナコール、1, 8-オクタンジオール、1, 9-ノナンジオール、1, 10-デカンジオール、ネオペンチルグリコール、2-メチル-1, 3-プロパンジオール、2-メチル-2-プロピル-1, 3-プロパンジオール、2-ブチル-2-エチル-1, 3-プロパンジオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、2-メチル-2, 4-ペンタンジオール、2, 4-ジエチル-1, 5-ペンタンジオール、1, 3, 5-トリメチル-1, 3-ペンタンジオール、2-メチル-1, 6-ヘキサンジオール等のジオール；グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、グリセリン、ペンタエリスリトール、1, 2, 4-ブタントリオール、1, 2, 5-ペンタントリオール、1, 2, 6-ヘキサントリオール等のトリオールなどが挙げられる。

[0082] 多価カルボン酸化合物としては、例えば、芳香族炭化水素又は炭素数2～10のアルカンにカルボキシル基が2つ以上結合した多価カルボン酸が挙げられる。具体的には、例えば、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、テレフタル酸、セバシン酸、デカンジカルボン酸、フマル酸、マレイン酸、イタコン酸、テトラヒドロフタル酸、テトラクロルフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、イソフタル酸、オルトフタル酸、1, 5-ナフタレンジカルボン酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸等のジカルボン酸；トリメシン酸、ヘミメリット酸、トリメリット酸、ピロメリット酸、1, 2, 4-ブタントリカルボン酸、1, 2, 5-ヘキサトリカルボン酸等のトリカルボン酸などが挙げられる。

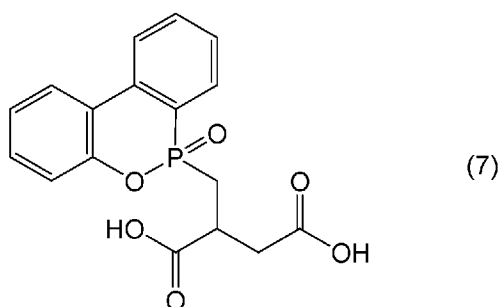
[0083] リン含有多価カルボン酸化合物としては、例えば、下記式（6）で表される化合物、下記式（7）で表される化合物等が挙げられる。

[0084]

[化9]



[0085] [化10]



[0086] また、リン含有多価カルボン酸化合物としては、上述した多価カルボン酸とホスフィン酸との反応により得られる化合物も挙げられる。

[0087] エチレン性不飽和結合及びカルボキシル基を有するカルボン酸化合物としては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、ビニル酢酸、クロトン酸等の不飽和カルボン酸が好適に用いられる。また、好ましくは炭素数3～10、より好ましくは炭素数4～8の不飽和モノカルボン酸を用いることができる。

[0088] リン含有ポリエステル化合物としては、ポリオール化合物と、リン含有多価カルボン酸化合物と、リンを含有しない多価カルボン酸化合物と、エチレン性不飽和結合及びカルボキシル基を有するカルボン酸化合物と、の反応により得られる化合物が好適に用いられる。当該反応においては、各化合物を適当なモル比率で混合して重縮合することにより、末端が水酸基、カルボキシル基又はエステル交換反応可能なエステル原子団となった、ポリエステルオリゴマーが得られる。

[0089] リン含有ポリエステル化合物としては、例えば、1, 6-ヘキサンジオール等の炭素数3～6のジオールと、下記式(6)又は(7)で表される化合物と、コハク酸、アジピン酸等の炭素数4～6のジカルボン酸と、を重縮合

してなるエステル結合単位を5～20個含有するポリエステルオリゴマーの末端に、不飽和カルボン酸を付加して得られる、ポリエステル化合物が好ましく用いられる。このようなリン含有ポリエステル化合物としては、例えば、RAYLOK 1722（ダイセルサイテック株式会社製、商品名）が挙げられる。

[0090] (B)成分としては、重量平均分子量が500～9000であるリン含有ポリエステル化合物を含有することが好ましく、1000～8000であるリン含有ポリエステル化合物を含有することがより好ましく、2000～5000であるリン含有ポリエステル化合物を含有することがさらに好ましい。このようなリン含有ポリエステル化合物を含有する感光性樹脂組成物は、タック性が一層良好となり、ブリードアウトが一層抑制される。

[0091] 感光性樹脂組成物中の(B)成分の含有量は、感光性樹脂組成物中の固形分の全量基準で、10～45質量%であることが好ましく、13～40質量%であることがより好ましく、15～35質量%であることがさらに好ましい。(B)成分の含有量が上記範囲であると、感光性樹脂組成物の硬化物の柔軟性が一層向上する。また、(B)成分の含有量が10質量%以上であると、感光性樹脂組成物の硬化物の難燃性が一層良好になり、45質量%以下であると、感光性樹脂組成物を層状としたときのタック性が一層良好になる。

[0092] 感光性樹脂組成物中の(B)成分の含有量は、後述する(C)成分の含有量より多いことが好ましい。このような感光性樹脂組成物は、感光性樹脂組成物の硬化物の難燃性及び柔軟性が一層良好になる。

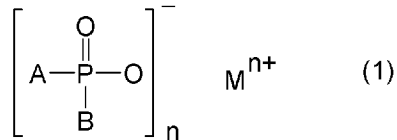
[0093] <(C)成分：ホスフィン酸塩>

(C)成分はホスフィン酸塩であり、本実施形態に係る感光性樹脂組成物においては、このような(C)成分を上記(B)成分と組合せて用いることにより可撓性及び難燃性に優れる硬化物が得られる。

[0094] (C)成分としては、下記式(1)で表されるホスフィン酸塩が挙げられる。式中、A及びBはそれぞれ独立にアリール基又は炭素数1～6のアルキ

ル基を示し、MはMg、Ca、Al、Sb、Sn、Ge、Ti、Zn、Fe、Zr、Ce、Bi、Sr、Mn、Li、Na又はKであり、nは1～4の整数である。

[0095] [化11]



[0096] このようなホスフィン酸塩を含有する感光性樹脂組成物によれば、硬化物の難燃性が一層向上する。

[0097] また、上記式（1）で表されるホスフィン酸塩は加水分解し難い構造であり、電気絶縁性を低下させるイオン性不純物の発生を有効に防止することができるため、このようなホスフィン酸塩を含有する感光性樹脂組成物の硬化膜は、優れた絶縁信頼性をも有することができる。

[0098] さらに、上記式（1）で表されるホスフィン酸塩は、感光性樹脂組成物の熱プレス処理によってもブリードアウトすることがないため、このようなホスフィン酸塩を含有する感光性樹脂組成物は、優れた熱プレス処理耐性を有するものとなる。

[0099] A及びBにおけるアリール基としては、フェニル基、ナフチル基等が挙げられる。A及びBにおけるアルキル基は、直鎖状であっても分岐状であってもよい。A及びBにおけるアルキル基としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、tert-ブチル基、n-ペンチル基等が挙げられる。

[0100] 式（1）で表される化合物において、A及びBは、炭素数1～6のアルキル基であることが好ましく、炭素数1～4のアルキル基であることがより好ましい。

[0101] 式（1）で表される化合物において、Mは、Alであることが好ましい。

[0102] (C)成分としては粒状のホスフィン酸塩が好ましく、その粒径は、最大粒径が10μm以下であることが好ましく、5μm以下であることがより好

ましく、 $3\mu\text{m}$ 以下であることがさらに好ましい。最大粒径が $10\mu\text{m}$ 以下である粒状のホスフィン酸塩を含有すると、感光性樹脂組成物の塗膜外観や硬化膜の可撓性が一層良好になる傾向がある。

[0103] (C) 成分は、1種を単独で又は2種以上を組合せて使用することができる。また、(C) 成分は市販品として購入することもでき、例えば、EXOLIT OP 930、EXOLIT OP 935、EXOLIT OP 940（いずれもクラリアント社製、商品名）を用いることができる。

[0104] (C) 成分としては、これらの市販品のホスフィン酸塩をそのまま使用しても良いが、従来から一般的に行われる湿式粉碎法を用いて、ホスフィン酸塩の最大粒径を $10\mu\text{m}$ 以下に小さくして使用することが好ましい。湿式粉碎法としては、例えば、ビーズミル、ボールミルなどのメディア型粉碎機を用いた方法が挙げられる。また、粉碎の効率を高めるために分散剤を添加してもよい。

[0105] 感光性樹脂組成物中の(C) 成分の含有量は、感光性樹脂組成物中の固形分の全量基準で、 $10\sim 35$ 質量%であることが好ましく、 $13\sim 30$ 質量%であることがより好ましく、 $15\sim 25$ 質量%であることがさらに好ましい。(C) 成分の含有量が 10 質量%以上であると、感光性樹脂組成物の硬化物の難燃性が一層良好になり、 35 質量%以下であると、感光性樹脂組成物の硬化物の可撓性が一層良好になる。

[0106] <(D) 成分：光重合開始剤>

(D) 成分は、光によりラジカルを発生し、(A) 成分等が有するエチレン性不飽和結合を重合させる成分である。

[0107] (D) 成分としては、例えば、ベンゾフェノン、4,4'-ビス(ジメチルアミノ)ベンゾフェノン(ミヒラーケトン)、4,4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン等の芳香族ケトン類；2-エチルアントラキノ、2-tert-ブチルアントラキノ、オクタメチルアントラキノ、フェナントレンキノ、1,2-ベンズアントラキノ、2,3-ジフェニルアントラキノ等のキノン類；ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテ

ル、ベンゾインフェニルエーテル等のベンゾインエーテル類；メチルベンゾイン、エチルベンゾイン等のベンゾイン類；ベンジルジメチルケタール等のベンジル誘導体；2-メチルチオキサントン、2,4-ジエチルチオキサントン、2-クロルチオキサントン、2-イソプロピルチオキサントン、2-エチルチオキサントン等のチオキサントン類；9-フェニルアクリジン、1,7-ビス(9,9'-アクリジニル)ヘプタン等のアクリジン誘導体；N-フェニルグリシン；N-フェニルグリシン誘導体；クマリン系化合物；2-メチルー1-(4-メチルチオフェニル)-2-モルフォリノプロパン-1-オン；4-メトキシ-4'-ジメチルアミノベンゾフェノン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-モルホリノフェニル)-ブタノン-1等の α -アミノアルキルフェノン系化合物；等が挙げられる。これらは単独で又は2種類以上を組み合わせ用いることができる。

[0108] (D)成分としては、光感度及び解像度が一層良好になる観点から、アルキルフェノン系化合物を含むことが好ましく、 α -アミノアルキルフェノン系化合物を含むことがより好ましい。

[0109] 感光性樹脂組成物中の(D)成分の含有量は、感光性樹脂組成物中の固形分の全量基準で、0.1～10質量%であることが好ましく、0.2～7質量%であることがより好ましく、0.5～5質量%であることがさらに好ましい。(D)成分の含有量が上記範囲であると、感光性樹脂組成物の光感度が一層良好となる。

[0110] <(E)成分：熱硬化剤>

本実施形態に係る感光性樹脂組成物は、(E)成分として熱硬化剤を更に含有していてもよい。このような感光性樹脂組成物は、例えば、アルカリ現像後に残存した露光部を加熱することで更に硬化させることができるため、永久マスキレジストとして一層好適に用いることができる。

[0111] 熱硬化剤としては、例えば、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂、ビスマレイミド化合物等の熱硬化性の化合物が挙げられる。

[0112] エポキシ樹脂としては、例えば、ビスフェノールA型三級脂肪酸変性ポリ

オールエポキシ樹脂；フタル酸ジグリシジルエステル、テトラヒドロフタル酸ジグリシジルエステル等のジグリシジルエステル類、ジグリシジルアニリン、ジグリシジルトルイジン等のジグリシジルアミン類等が挙げられる。これらは1種を単独で、または2種以上を併用して使用してもよい。

[0113] ビスマレイミド化合物としては、例えば、m-ジ-N-マレイミジルベンゼン、ビス(4-N-マレイミジルフェニル)メタン、2,2-ビス(4-N-マレイミジルフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-N-マレイミジルー2,5-ジブromoフェニル)プロパン、2,2-ビス[(4-N-マレイミジルフェノキシ)フェニル]プロパン、2,2-ビス[(4-N-マレイミジルー2-メチルー5-エチルフェニル)プロパンが挙げられる。これらは、単独で又は2種以上を組み合わせる用いることができる。ビスマレイミド化合物は単体として、又は各種樹脂との変性物として用いることもできる。

[0114] また、(E)成分として、潜在性の熱硬化剤であるブロックイソシアネート化合物を用いることもできる。ブロックイソシアネート化合物としては、例えば、アルコール化合物、フェノール化合物、 ϵ -カプロラクタム、オキシム化合物、活性メチレン化合物等のブロック剤によりブロック化されたポリイソシアネート化合物が挙げられる。ブロック化されるポリイソシアネート化合物としては、4,4-ジフェニルメタンジイソシアネート、2,4-トリレンジイソシアネート、2,6-トリレンジイソシアネート、ナフタレン-1,5-ジイソシアネート、o-キシレンジイソシアネート、m-キシレンジイソシアネート、2,4-トリレンジイソシアネート等の芳香族ポリイソシアネート；ヘキサメチレンジイソシアネート、4,4-メチレンビス(シクロヘキシルイソシアネート)、イソホロンジイソシアネート等の脂肪族ポリイソシアネート；ビスシクロヘプタントリイソシアネート等の脂環式ポリイソシアネート；などが挙げられる。これらのうち、耐熱性の観点からは芳香族ポリイソシアネートが、着色防止の観点からは脂肪族ポリイソシアネート又は脂環式ポリイソシアネートが好ましい。

[0115] 感光性樹脂組成物中の（E）成分の含有量は、感光性樹脂組成物中の固形分の全量基準で、5～25質量%であることが好ましく、8～20質量%であることがより好ましく、10～15質量%であることがさらに好ましい。

（E）成分の含有量が上記範囲であると、感光性樹脂組成物の硬化物の可撓性、耐金めっき性及び難燃性が一層良好になる。

[0116] <（F）成分：エチレン性不飽和結合を有する光重合性化合物>

本実施形態に係る感光性樹脂組成物は、上記（A）～（E）成分以外に、例えば（A）成分と共重合し得る光重合性化合物をさらに含有していてもよい。

[0117] このような光重合性化合物としては、例えば、ビスフェノールA系（メタ）アクリレート化合物；多価アルコールに α ， β -不飽和カルボン酸を反応させて得られる化合物；グリシジル基含有化合物に α ， β -不飽和カルボン酸を反応させて得られる化合物；ウレタン結合を有する（メタ）アクリレート化合物等のウレタンモノマー又はウレタンオリゴマーが挙げられ、これら以外にも、ノニルフェノキシポリオキシエチレンアクリレート； γ -クロロ- β -ヒドロキシプロピル- β' -（メタ）アクリロイルオキシエチル- α -フタレート、 β -ヒドロキシアルキル- β' -（メタ）アクリロイルオキシアルキル- α -フタレート等のフタル酸系化合物；（メタ）アクリル酸アルキルエステル；EO変性ノニルフェニル（メタ）アクリレート等が挙げられる。これらは1種を単独で又は2種以上を組み合わせる用いることができる。

[0118] ビスフェノールA系（メタ）アクリレート化合物としては、例えば、2，2-ビス（4-（（メタ）アクリロキシポリエトキシ）フェニル）プロパン、2，2-ビス（4-（（メタ）アクリロキシポリプロポキシ）フェニル）プロパン、2，2-ビス（4-（（メタ）アクリロキシポリブトキシ）フェニル）プロパン、2，2-ビス（4-（（メタ）アクリロキシポリエトキシポリプロポキシ）フェニル）プロパンが挙げられる。

[0119] 2，2-ビス（4-（（メタ）アクリロキシポリエトキシ）フェニル）プ

ロパンとしては、例えば、2, 2-ビス(4-((メタ)アクリロキシジエトキシ)フェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-((メタ)アクリロキシペンタエトキシ)フェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-((メタ)アクリロキシペンタデカエトキシ)フェニル)プロパンが挙げられる。2, 2-ビス(4-((メタ)アクリロキシペンタエトキシ)フェニル)プロパンは、BPE-500(新中村化学工業株式会社製、商品名)として商業的に入手可能であり、2, 2-ビス(4-((メタ)アクリロキシペンタデカエトキシ)フェニル)プロパンは、BPE-1300(新中村化学工業株式会社製、商品名)として商業的に入手可能である。これらは1種を単独で又は2種以上を組み合わせる用いることができる。

[0120] 2, 2-ビス(4-((メタ)アクリロキシポリエトキシポリプロポキシ)フェニル)プロパンとしては、例えば、2, 2-ビス(4-((メタ)アクリロキシジエトキシオクタプロポキシ)フェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-((メタ)アクリロキシテトラエトキシテトラプロポキシ)フェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-((メタ)アクリロキシヘキサエトキシヘキサプロポキシ)フェニル)プロパンが挙げられる。これらは1種を単独で又は2種以上を組み合わせる用いることができる。

[0121] 多価アルコールに α , β -不飽和カルボン酸を反応させて得られる化合物としては、例えば、エチレン基の数が2~14であるポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレン基の数が2~14であるポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、エチレン基の数が2~14でありプロピレン基の数が2~14であるポリエチレン・ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、EO変性トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、PO変性トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、EO・PO変性トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、テトラメチロールメタントリ(メタ)アクリレート、テトラメチロールメタンテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリ

トールペンタ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート等が挙げられる。これらは1種を単独で又は2種以上を組み合わせる用いることができる。

[0122] なお、「EO」とは「エチレンオキシド」のことをいい、「PO」とは「プロピレンオキシド」のことをいう。また、「EO変性」とはエチレンオキシドユニット（ $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ ）のブロック構造を有することを意味し、「PO変性」とはプロピレンオキシドユニット（ $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}-$ ）のブロック構造を有することを意味する。

[0123] グリシジル基含有化合物に α 、 β -不飽和カルボン酸を反応させて得られる化合物としては、例えば、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテルトリ（メタ）アクリレート、2,2-ビス（4-（メタ）アクリロキシ-2-ヒドロキシプロピルオキシ）フェニルが挙げられる。上記 α 、 β -不飽和カルボン酸としては、（メタ）アクリル酸等が挙げられる。これらは1種を単独で又は2種以上を組み合わせる用いることができる。

[0124] ウレタンモノマー又はウレタンオリゴマーとしては、例えば、イソホロンジイソシアネート、2,6-トルエンジイソシアネート、2,4-トルエンジイソシアネート、1,6-ヘキサメチレンジイソシアネート等のジイソシアネート化合物と β 位に水酸基を有する（メタ）アクリルモノマーとの付加反応物；トリス（（メタ）アクリロキシテトラエチレングリコールイソシアネート）ヘキサメチレンイソシアヌレート；EO変性ウレタンジ（メタ）アクリレート；EO又はPO変性ウレタンジ（メタ）アクリレート；カルボキシル基含有ウレタン（メタ）アクリレート；が挙げられる。これらは1種を単独で又は2種以上を組み合わせる用いることができる。

[0125] （メタ）アクリル酸アルキルエステルとしては、例えば、（メタ）アクリル酸メチルエステル、（メタ）アクリル酸エチルエステル、（メタ）アクリル酸ブチルエステル、（メタ）アクリル酸2-エチルヘキシルエステルが挙げられる。これらは1種を単独で又は2種以上を組み合わせる用いることができる。

- [0126] (F)成分としては、感光性樹脂組成物の光感度及び解像度が一層向上する観点から、ビスフェノールA系(メタ)アクリレート化合物を含むことが好ましい。(F)成分がビスフェノールA系(メタ)アクリレート化合物を含む場合、その含有量は、(F)成分の全量基準で、20～80質量%であることが好ましく、30～70質量%であることがより好ましく、40～60質量%であることがさらに好ましい。
- [0127] (F)成分としては、感光性樹脂組成物を層状としたときのタック性及び可撓性が一層向上する観点から、ウレタンオリゴマーを含むことが好ましい。ウレタンオリゴマーは、ポリカーボネート化合物及び／又はポリエステル化合物の末端のヒドロキシル基とジイソシアネート化合物のイソシアネート基との反応に由来するウレタン結合を有し且つ複数の末端にイソシアネート基を有するウレタン化合物と、ヒドロキシル基及びエチレン性不飽和基を有する化合物と、を縮合反応させることで得ることができる。これらは常法によって合成してもよく、市販のものを購入してもよい。入手可能なウレタンオリゴマーとしては、例えば、UF-8001G、UF-8003M、UF-TCB-50、UF-TC4-55(以上、共栄社化学株式会社製、商品名)等が挙げられる。
- [0128] ウレタンオリゴマーの重量平均分子量は、感光性樹脂組成物のタック性、耐金めっき性及び可撓性が一層良好になる観点から、1000～80000であることが好ましく、2000～70000であることがより好ましく、3000～60000であることがさらに好ましい。
- [0129] (F)成分がウレタンオリゴマーを含む場合、その含有量は、(F)成分の全量基準で、20～80質量%であることが好ましく、30～70質量%であることがより好ましく、40～60質量%であることがさらに好ましい。
- [0130] 感光性樹脂組成物中の(F)成分の含有量は、感光性樹脂組成物中の固形分の全量基準で、5～35質量%であることが好ましく、8～30質量%であることがより好ましく、10～25質量%であることがさらに好ましい。

(F) 成分の含有量が5質量%以上であると、感光性樹脂組成物の光感度及び耐金めっき性が一層良好になり、35質量%以下であると、感光性樹脂組成物を層状にしたときのタック性が一層良好になるとともに、感光性樹脂組成物の硬化物の難燃性が一層良好になる。

[0131] <その他の成分>

本実施形態に係る感光性樹脂組成物は、上記(A)～(F)成分以外に、必要に応じて、マラカイトグリーン等の染料；ロイコクリスタルバイオレット等の光発色剤；熱発色防止剤；p-tert-ブチルフェニルホルムアミド等の可塑剤；フタロシアニンブルー等のフタロシアニン系有機顔料やアゾ系有機顔料等の有機顔料；二酸化チタン等の無機顔料；シリカ、アルミナ、タルク、炭酸カルシウム、硫酸バリウム等の充填剤；消泡剤、安定剤、密着性付与剤、レベリング剤、酸化防止剤、香料、イメージング剤、などを含有していてもよい。

[0132] これらの成分の含有量は、感光性樹脂組成物中の固形分の全量基準で、各々0.01～20質量%程度とすることが好ましい。また、上記の成分は、1種を単独で又は2種以上を組み合わせる用いることができる。

[0133] また、本実施形態に係る感光性樹脂組成物は、必要に応じて、メタノール、エタノール、アセトン、メチルエチルケトン、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、トルエン、N,N-ジメチルホルムアミド、プロピレングリコールモノメチルエーテル等の溶剤又はこれらの混合溶剤に溶解して、固形分30～70質量%程度の溶液としてもよい。このような溶液は、基板等に容易に塗布することができる。

[0134] また、本実施形態に係る感光性樹脂組成物は、上記(A)～(F)成分以外に、必要に応じて、アクリル樹脂、スチレン系樹脂、エポキシ系樹脂、アミド系樹脂、アミドエポキシ系樹脂、アルキド系樹脂、フェノール系樹脂等の樹脂成分を含有していてもよい。

[0135] 本実施形態に係る感光性樹脂組成物は、銅、銅系合金、鉄、鉄系合金等の金属面上に、液状レジストとして塗布し、乾燥後、必要に応じて保護フィル

ムを被覆して用いることができる。また、後述する感光性エレメントの形態で用いることもできる。

[0136] (感光性エレメント)

本実施形態に係る感光性エレメントは、支持体と、該支持体上に形成された感光性樹脂組成物層とを備え、感光性樹脂組成物層は、上記感光性樹脂組成物含有している。

[0137] 本実施形態に係る感光性エレメントは、感光性樹脂組成物層が上記感光性樹脂組成物含有するものであるため、タック性が良好であり、且つ、高解像でアルカリ現像を行うことができる。また、感光性樹脂組成物層を硬化することで、難燃性及び可撓性に優れた硬化膜を得ることができる。

[0138] 図1は、本発明の感光性エレメントの好適な一実施形態を示す模式断面図である。図1に示した感光性エレメント1は、支持体10と、支持体10上に設けられた感光性樹脂組成物層14と、で構成される。感光性樹脂組成物層14は、上述した感光性樹脂組成物からなる層である。また、感光性エレメント1は、感光性樹脂組成物層14の支持体10とは反対側の面F1が保護フィルムで被覆されていてもよい。

[0139] 感光性樹脂組成物層14は、感光性樹脂組成物を上記溶剤又は混合溶剤に溶解して固形分30～70質量%程度の溶液とした後に、かかる溶液を支持体10上に塗布して乾燥させることにより形成できる。

[0140] 感光性樹脂組成物層14の厚みは、用途により適宜変更できるが、加熱及び／又は熱風吹き付けにより溶剤を除去した乾燥後の厚みで、10～100 μm であることが好ましく、20～60 μm であることがより好ましい。この厚みが10 μm 以上であると、工業的に塗工が容易となり生産性に優れる。また、この厚みが100 μm 以下であると、感光性樹脂組成物層14の可撓性及び解像度が一層良好になる。

[0141] 支持体10としては、例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリエステル等の耐熱性及び耐溶剤性を有する重合体フィルムが挙げられる。支持体10の厚みは、5～100 μm であることが

好ましく、 $10 \sim 30 \mu\text{m}$ であることがより好ましい。この厚みが $5 \mu\text{m}$ 未満では現像前に支持体を剥離する際に当該支持体が破れやすくなる傾向がある。

[0142] 感光性エレメント 1 は、例えば、そのまま貯蔵してもよく、保護フィルムを介在させた上で巻芯にロール上に巻き取って保管することもできる。

[0143] (レジストパターンの形成方法)

次に、感光性エレメント 1 を用いたレジストパターンの形成方法について詳述する。本実施形態に係るレジストパターンの製造方法は、必要に応じて感光性エレメント 1 から保護フィルムを除去する除去工程と、感光性エレメント 1 を、感光性樹脂組成物層 14 の支持体 10 とは反対側の面 F 1 が接するように回路形成用基板上に積層する積層工程と、活性光線を感光性樹脂組成物層 14 の所定部分に照射して該所定部分を光硬化させる露光工程と、光硬化した上記所定部分以外の感光性樹脂組成物層 14 を除去する現像工程と、を備える。

[0144] 回路形成用基板としては、例えば、絶縁層と、該絶縁層上の片面又は両面に形成された導電体層（銅、銅系合金、ニッケル、クロム、鉄、ステンレス等の鉄系合金、好ましくは銅、銅系合金、鉄系合金からなる層）と、を備えた基板が用いられる。また、本実施形態において、回路形成用基板は、絶縁層と、絶縁層上の片面又は両面に形成された導電体層とを備えたフレキシブル基板であることが好ましい。

[0145] 上記積層工程における積層方法としては、例えば、感光性樹脂組成物層 14 を加熱しながら回路形成用基板に圧着して積層する方法が挙げられる。かかる積層の際の雰囲気は、特に制限されないが、密着性及び追従性が良好となる観点から、減圧下で積層することが好ましい。感光性エレメント 1 が積層されるのは、通常、回路形成用基板の導電体層が形成された面であるが、当該面以外の面であってもよい。

[0146] 感光性樹脂組成物層 14 の加熱温度は $70 \sim 130^\circ\text{C}$ とすることが好ましく、圧着圧力は $0.1 \sim 1.0 \text{ MPa}$ 程度とすることが好ましく、周囲の気

圧は4000Pa以下とすることがより好ましいが、これらの条件には特に制限はない。また、感光性樹脂組成物層14を上記のように70～130℃に加熱すれば、予め回路形成用基板を予熱処理することは必要ではないが、積層性を更に向上させるために、回路形成用基板の予熱処理を行うこともできる。

[0147] このようにして積層が完了した後、露光工程において感光性樹脂組成物層14の所定部分に活性光線を照射して、光硬化部を形成せしめる。光硬化部の形成方法としては、アートワークと呼ばれるネガ又はポジマスクパターンを通して活性光線を画像状に照射する方法が挙げられる。この際、感光性樹脂組成物層14上に存在する支持体10が透明の場合には、そのまま活性光線を照射することができるが、不透明の場合には、支持体10を除去した後に感光性樹脂組成物層14に活性光線を照射する。

[0148] 活性光線の光源としては、公知の光源、例えば、カーボンアーク灯、水銀蒸気アーク灯、超高圧水銀灯、高圧水銀灯、キセノンランプ等の紫外線を有効に放射するものを用いることができる。また、写真用フラッド電球、太陽ランプ等の可視光を有効に放射するものを用いることもできる。

[0149] 次いで、露光後、感光性樹脂組成物層14上に支持体10が存在している場合には、支持体を除去し、現像工程において、ウェット現像、ドライ現像等で光硬化部以外の感光性樹脂組成物層14を除去して現像し、レジストパターンを形成させる。

[0150] ウェット現像の場合は、アルカリ性水溶液等の現像液を用いて、例えば、スプレー、揺動浸漬、ブラッシング、スクラッピング等の公知の方法により現像する。現像液としては、安全かつ安定であり、操作性が良好なものが用いられ、例えば、20～40℃の炭酸ナトリウムの希薄溶液（0.5～3質量%水溶液）等が用いられる。

[0151] 上述の形成方法により得られたレジストパターンは、例えば、プリント配線板のソルダーレジストとして用いる場合は、上記現像工程終了後、ソルダーレジストとしての耐金めき性、はんだ耐熱性、耐薬品性等を向上させる目

的で、高圧水銀ランプによる紫外線照射やオーブンによる加熱を行っても良い。

[0152] 紫外線を照射させる場合は必要に応じてその照射量を調整することができ、例えば $0.2 \sim 10 \text{ J} / \text{cm}^2$ 程度の照射量で照射を行うこともできる。また、加熱する場合は、 $100 \sim 170^\circ\text{C}$ 程度の範囲で $15 \sim 90$ 分程行われることが好ましい。さらに紫外線照射と加熱とを両方実施しても良く、いずれか一方を実施した後、他方を実施することもできる。

[0153] また、上述の形成方法により得られたレジストパターンは多層板を含むプリント配線板上またはフレキシブル基板上に形成される永久マスクレジストとして使用されると好ましい。上記感光性樹脂組成物から形成される硬化膜は、優れた難燃性を有するので、基板にはんだ付けを施した後の配線の保護膜を兼ねる、プリント配線板やフレキシブル基板の永久マスクレジストとして有効である。

[0154] 以上、本発明の好適な実施形態について説明したが、本発明は上記実施形態に限定されるものではない。

[0155] 本発明は、例えば、上記感光性樹脂組成物の応用に係る発明ということもできる。すなわち、本発明の一側面は、(A)成分と(B)成分と(C)成分と(D)成分とを含有する感光性樹脂組成物の、感光性エレメントの製造のための応用、である。また、本発明の他の側面は、(A)成分と(B)成分と(C)成分と(D)成分とを含有する組成物の、永久マスクレジスト製造用感光性樹脂組成物としての応用、である。また、本発明の他の側面は、(A)成分と(B)成分と(C)成分と(D)成分とを含有する感光性樹脂組成物の、永久マスクレジストの製造のための応用、である。また、本発明の他の側面は、(A)成分と(B)成分と(C)成分と(D)成分とを含有する感光性樹脂組成物の硬化物の、永久マスクレジストへの応用、である。

実施例

[0156] 以下、実施例により本発明をより具体的に説明するが、本発明は実施例に限定されるものではない。

[0157] (実施例 1 ～ 6、比較例 1 ～ 5)

(感光性樹脂組成物の作製)

後述する各成分を、表 1 に示す固形分の配合比(質量比)(但し、メチルエチルケトン は液体としての質量比)で混合することにより、感光性樹脂組成物の溶液を得た。以下に、各成分について詳述する。

[0158] 表 1 中、(A-1)成分は、ポリウレタン樹脂(日本化薬株式会社製、商品名「UXE-3024」、重量平均分子量=10000)である。

(A-2)成分は、ポリウレタン樹脂(日本化薬株式会社製、商品名「UXE-3000」、重量平均分子量=10000、酸価=98)である。

(A-3)成分は、ポリウレタン樹脂(日本化薬株式会社製、商品名「UXE-3063」、重量平均分子量=10000、酸価=60、主骨格にポリオール構造を含む)である。

(A')成分は、ビフェニル骨格を有するノボラック型酸変性不飽和エポキシ樹脂(日本化薬株式会社製、商品名「ZCR-1642H」、重量平均分子量=4500、酸価=98)である。

(a-1)成分は、クレゾールノボラック型エポキシアクリレート樹脂(日本化薬株式会社製、商品名「CCR-1291H」、重量平均分子量=8000、酸価=98)である。

[0159] (B)成分は、エチレン性不飽和基を有するリン含有化合物(ダイセル・サイテック株式会社製、商品名「RAYLOK1722」)である。

(C)成分は、ホスフィン酸塩(クラリアント社製、商品名「EXOLIT OP 935」、リン含有量=23質量%)である。

(c)成分は、リン酸エステル系難燃剤(株式会社ADEKA社製、商品名「FP-600」)である。

(D)成分は、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルホリノフェニル)-ブタノン-1(チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製、商品名「I-369」)である。

[0160] (E)成分は、ヘキサメチレンジイソシアネートをベースイソシアネート

とするイソシアヌレート体のメチルエチルケトンオキシムブロック体の75質量%メチルエチルケトン溶液（住化バイエルウレタン株式会社製、商品名「BL3175」）である。

（F）成分は、ビスフェノールAポリオキシエチレンジメタクリレート（新中村化学工業株式会社製、商品名「BPE-10」）である。

また、溶剤として、メチルエチルケトン（MEK）を用いた。

[0161] [表1]

	実施例						比較例				
	1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5
（A-1）成分	50	50	50	—	—	—	50	50	50	—	50
（A-2）成分	—	—	—	50	—	—	—	—	—	—	—
（A-3）成分	—	—	—	—	50	25	—	—	—	—	—
（A'）成分	—	—	—	—	—	25	—	—	—	—	—
（a-1）成分	—	—	—	—	—	—	—	—	—	50	—
（B）成分	25	25	50	25	25	25	25	—	—	25	—
（C）成分	25	25	25	25	25	20	—	25	—	25	—
（c）成分	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	25
（D）成分	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
（E）成分	—	15	15	—	—	15	15	15	15	—	—
（F）成分	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15
MEK	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20

[0162] 表1の値は、各成分の配合比（質量比）である（但し、MEKは液体としての配合比（質量比））。また、表中記号「—」は、該当する成分を含有していないことを示す。

[0163] （感光性エレメントの作製）

実施例1～6、比較例1～5の感光性樹脂組成物溶液を、支持体である16 μ m厚のポリエチレンテレフタレートフィルム（帝人株式会社製、商品名「G2-16」）上にそれぞれ別に、均一に塗布することにより感光性樹脂組成物層を形成し、それを熱風対流式乾燥機を用いて100℃で約10分間乾燥した。感光性樹脂組成物層の乾燥後の膜厚は、38 μ mであった。

[0164] 続いて、感光性樹脂組成物層の支持体と接している側とは反対側の表面上に、ポリエチレンフィルム（タマポリ株式会社製、商品名「NF-13」）を保護フィルムとして貼り合わせ、感光性エレメントを得た。

[0165] (評価用積層体の作製)

18 μm 厚の銅箔をポリイミド基材に積層したフレキシブルプリント配線板用基板（新日鐵化学株式会社製、商品名「エスパネックスMB」シリーズ）の銅表面を塩酸で酸洗浄し、水洗後、乾燥した。このフレキシブルプリント配線板用基板上に連続式真空ラミネータ（日立化成工業株式会社製、商品名「HLM-V570」）を用いて、ヒートシュー温度100℃、ラミネート速度0.5 m/分、気圧4000 Pa以下、圧着圧力0.3 MPaの条件の下、得られた感光性エレメントを、ポリエチレンフィルムを剥離しつつ感光性樹脂組成物層を銅箔側にして積層し、評価用積層体を得た。得られた評価用積層体について、下記の評価を行った。

[0166] [光感度の評価]

評価用積層体上に、ネガとしてストーファー21段ステップタレットを有するフォトツールを密着させ、株式会社オーク製作所製HMW-201GX型露光機を使用して、該ストーファー21段ステップタレットの現像後の残存ステップ段数が8.0となるエネルギー量で露光を行った。続いて、常温（25℃）で一時間静置して、PETフィルムを剥離した後、30℃の1質量%炭酸ナトリウム水溶液を50秒間スプレーして現像を行い、80℃で10分間加熱（乾燥）した。光感度を評価する数値として、上記エネルギー量を用いた。この数値が低いほど、光感度が高いことを示す。結果を表2に示す。

[0167] [解像度の評価]

ストーファー21段ステップタレットを有するフォトツールと、解像度評価用ネガとしてライン幅/スペース幅が30/30~200/200（単位： μm ）の配線パターンを有するフォトツールとを評価用積層体上に密着させ、上述した露光機を用いて、ストーファー21段ステップタレットの現像後の残存ステップ段数が8.0となるエネルギー量で露光を行った。続いて、常温で一時間静置して、PETフィルムを剥離した後、30℃の1質量%炭酸ナトリウム水溶液を50秒間スプレーして現像を行い、80℃で1

0分間加熱（乾燥）した。ここで、解像度は、現像処理によって矩形のレジスト形状が得られたライン幅間のスペース幅の最も小さい値（単位： μm ）により評価した。この値が小さいほど、解像度に優れていることを示す。結果を表2に示す。

[0168] [タック性の評価]

評価用積層体に対し、露光を行わずに、該積層体上のポリエチレンテレフタレートを剥離し、その塗膜表面に指を軽く押し付け、指に対する張り付き程度を次の基準で評価した。その結果を表2に示す。

A：指に対する張り付きが認められない、又は、ほとんど認められないもの。

B：指に対する張り付きが若干認められるもの。

C：指に対する張り付きが顕著なもの。

[0169] (硬化膜評価用FPCの作製)

評価用積層体上に、ストーファー21段ステップタブレットを有するフォトリソツールと、硬化膜の信頼性評価用ネガとして配線パターンを有するフォトリソツールとを密着させ、上述した露光機を使用して、該ストーファー21段ステップタブレットの現像後の残存ステップ段数が8.0となるエネルギー量で露光を行った。次いで、常温で1時間静置した後、該積層体上のPETフィルムを剥離し、光感度評価の場合と同様の現像液及び現像条件でスプレー現像を行い、80℃で10分間加熱（乾燥）した。更に160℃で60分間加熱処理を行うことにより、硬化膜評価用FPCを得た。得られた硬化膜評価用FPCについて、下記の評価を行った。

[0170] [可撓性（耐折性）の評価]

硬化膜評価用FPCを、ハゼ折りにより180°折り曲げを繰り返して行い、硬化膜にクラックが発生するまでの回数を顕微鏡により観察し、次の基準で評価した。その結果を表2に示す。

A+：8回折り曲げても硬化膜にクラックが発生しないもの。

A：5～7回の折り曲げで硬化膜にクラックが発生するもの。

B：2～4回の折り曲げで硬化膜にクラックが発生するもの。

C：1回の折り曲げで硬化膜にクラックが発生するもの。

[0171] [耐金めっき性の評価]

硬化膜評価用FPCを、無電解ニッケルめっき液（ニムデン NPR-4、上村工業株式会社製、商品名）の入った80℃のめっき槽に15分間浸漬し、続いて、無電解金めっき液（ゴブライト TAM-55、上村工業株式会社製、商品名）の入った80℃のめっき槽に15分間浸漬してめっき処理を行った。硬化膜評価用FPCに無電解ニッケル-金めっきが施された部分を顕微鏡で観察し、次の基準で評価した。

A：めっきが施された部分と硬化膜との界面でめっき潜りの発生が認められないもの。

B：めっきが施された部分と硬化膜との界面でめっき潜りの発生が若干認められるもの。

C：めっきが施された部分と硬化膜との界面でめっき潜りの発生が顕著に認められるもの。

[0172] [熱プレス耐性の評価]

硬化膜評価用FPCを、30tハンドプレス機（東洋精機製作所社製）を用いて、プレス温度160℃、プレス圧力10MPaの条件により30分間厚さ方向にプレスした。その際のカバーレイからの感光性樹脂組成物成分のしみ出しの有無を目視により観察し、次の基準で評価した。

A：カバーレイから感光性樹脂組成物成分のしみ出しが認められないもの。

B：カバーレイから感光性樹脂組成物成分のしみ出しが認められるもの。

[0173] [難燃性の評価]

フレキシブルプリント配線板用基板（新日鐵化学株式会社製、商品名「エスパネックスMB」シリーズ）の銅箔をエッチングにより除去して厚さ25μmのPIフィルムを得た。次いで、そのPIフィルムの両面に、連続式真空ラミネータ（日立化成工業株式会社製、商品名「HLM-V570」）を用いて、ヒートシュー温度100℃、ラミネート速度0.5m/分、気圧4

000Pa以下、圧着圧力0.3MPaの条件の下、上述の感光性エレメントを、ポリエチレンフィルムを剥離しつつ感光性樹脂組成物層をPIフィルムの両面に積層して積層体を得た。

[0174] 次に、株式会社オーク製作所製HMW-201GX型露光機を使用して、上記感光性エレメントの感光層の露光を、ストーファー21段ステップタブレットの現像後の残存ステップ段数が8.0となる上記エネルギー量で行った。続いて、常温で一時間静置して、ポリエチレンテレフタレートフィルムを積層体から剥離した後、160℃で60分間加熱処理を行うことにより、硬化膜を形成した難燃性評価用サンプルを得た。この難燃性評価用サンプルについて、UL94規格に準拠した薄材垂直燃焼試験を行った。評価はUL94規格に基づいて、VTM-0、VTM-1又はVTM-2と表した。標線まで燃焼したものはNOTとした。結果を表2に示す。なお、実施例6のみ、上記PIフィルムの片面のみに感光性樹脂組成物層を積層して得られた積層体を難燃性評価用サンプルとし、薄材垂直燃焼試験は感光性樹脂組成物層が外側になるようにして評価した。この評価方法は、上記PIフィルムの両面に感光性樹脂組成物層を積層して得られた積層体を用いる評価方法よりも、厳しい評価方法である。

[0175] [表2]

	実施例						比較例				
	1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5
光感度 (mJ/cm ²)	80	100	80	70	120	100	90	150	100	60	120
解像度(μm)	60	70	60	60	60	70	60	70	60	60	60
タック性	A	A	A	A	A	A	B	A	A	A	C
可撓性(耐折性)	A	A	A	A	A	A+	A	C	A	C	A
耐金めつき性	A	A	A	A	A	A	A	C	B	A	A
熱プレス耐性	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	B
難燃性	VTM-0	VTM-0	VTM-0	VTM-0	VTM-0	VTM-0	NOT	VTM-0	NOT	VTM-0	VTM-0

[0176] (C)成分を含まない比較例1は難燃性が劣る。また(B)成分を含まない比較例2は可撓性及び金めつき性が劣る。また、(B)成分及び(C)成分を両方とも含まない比較例3は耐金めつき性及び難燃性が劣る。また、

(A) 成分に代えて (a-1) 成分を用いた比較例 4 は、可撓性（耐折性）が劣る。さらに、(B) 成分及び (C) 成分に代えて (c) 成分を用いた比較例 5 は、タック性及び熱プレス耐性に劣る。

[0177] 表 2 から明らかなように、実施例 1 ～ 6 の感光性樹脂組成物によれば、タック性に優れ、十分な光感度及び解像度が得られることが確認された。また、その硬化膜は、十分な可撓性、耐金めっき性、熱プレス耐性及び難燃性を有していることが確認された。

符号の説明

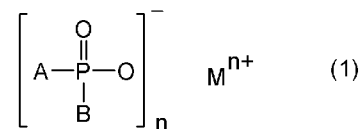
[0178] 1…感光性エレメント、10…支持体、14…感光性樹脂組成物層。

請求の範囲

[請求項1] エチレン性不飽和結合及びカルボキシル基を有するポリウレタン樹脂と、リン含有ポリエステル化合物と、ホスフィン酸塩と、光重合開始剤と、を含有する、感光性樹脂組成物。

[請求項2] 前記ホスフィン酸塩が、下記式（１）で表される化合物である、請求項１に記載の感光性樹脂組成物。

[化1]



[式中、A及びBはそれぞれ独立にアリール基又は炭素数１～６のアルキル基を示し、MはMg、Ca、Al、Sb、Sn、Ge、Ti、Zn、Fe、Zr、Ce、Bi、Sr、Mn、Li、Na又はKであり、nは１～４の整数である。]

[請求項3] 前記リン含有ポリエステル化合物が、エチレン性不飽和結合を有する、請求項１又は２に記載の感光性樹脂組成物。

[請求項4] 熱硬化剤をさらに含有する、請求項１～３のいずれか一項に記載の感光性樹脂組成物。

[請求項5] プリント配線板用の基板上に永久マスキレジストを形成するために用いられる、請求項１～４のいずれか一項に記載の感光性樹脂組成物。

[請求項6] フレキシブル基板上に永久マスキレジストを形成するために用いられる、請求項１～４のいずれか一項に記載の感光性樹脂組成物。

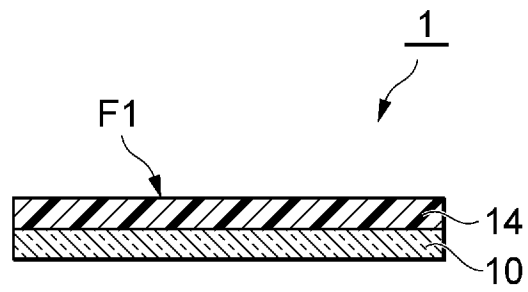
[請求項7] 支持体と、該支持体上に形成された請求項１～６のいずれか一項に記載の感光性樹脂組成物を含有する感光性樹脂組成物層と、を備える、感光性エレメント。

[請求項8] 請求項１～６のいずれか一項に記載の感光性樹脂組成物からなる感光層に、活性光線をパターン照射する工程と、

前記感光層を現像して永久マスクレジストを形成する工程と、
を備える、永久マスクレジストの製造方法。

[請求項9] 請求項 1 ～ 6 のいずれか一項に記載の感光性樹脂組成物の硬化物からなる、永久マスクレジスト。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/051566

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G03F7/027(2006.01)i, C07F9/30(2006.01)i, C08F290/06(2006.01)i, G03F7/004(2006.01)i, H05K3/28(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

G03F7/027, C07F9/30, C08F290/06, G03F7/004, H05K3/28

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2008-065312 A (E.I. Du Pont De Nemours & Co.), 21 March 2008 (21.03.2008), claim 1; paragraphs [0024] to [0027], [0028] to [0032]; examples & US 2008/033090 A1 & US 7527915 B2	1-9
A	JP 2010-250033 A (Toyo Ink Manufacturing Co., Ltd.), 04 November 2010 (04.11.2010), (Family: none)	1-9
A	JP 2010-282001 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 16 December 2010 (16.12.2010), (Family: none)	1-9

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
16 February, 2012 (16.02.12)

Date of mailing of the international search report
28 February, 2012 (28.02.12)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/051566

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2010-224171 A (Taiyo Ink Manufacturing Co., Ltd.), 07 October 2010 (07.10.2010), (Family: none)	1-9

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. G03F7/027(2006.01)i, C07F9/30(2006.01)i, C08F290/06(2006.01)i, G03F7/004(2006.01)i, H05K3/28(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. G03F7/027, C07F9/30, C08F290/06, G03F7/004, H05K3/28

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 2 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 2 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 2 年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2008-065312 A (イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・アンド・カンパニー) 2008.03.21, 【請求項1】、【0024】～【0027】、【0028】～【0032】、【実施例】 & US 2008/033090 A1 & US 7527915 B2	1 - 9
A	JP 2010-250033 A (東洋インキ製造株式会社) 2010.11.04, (ファミリーなし)	1 - 9

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

1 6 . 0 2 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

2 8 . 0 2 . 2 0 1 2

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

外川 敬之

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 2 3 1

2 H

3 7 1 8

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2010-282001 A (日立化成工業株式会社) 2010. 12. 16, (ファミリーなし)	1 - 9
A	JP 2010-224171 A (太陽インキ製造株式会社) 2010. 10. 07, (ファミリーなし)	1 - 9